

В.П. ГУЛЬТЯЙ, докт. хим. наук, профессор, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия.

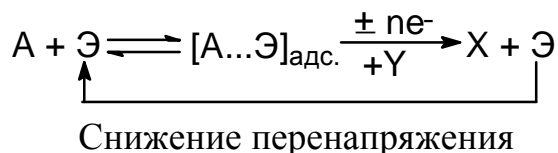
ЭЛЕКТРОИНИЦИИРУЕМЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ – ОСОБЫЙ ТИП ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к электрохимическим превращениям органических соединений, инициируемым продуктами электродных реакций. Отличительной особенностью электроинициируемых цепных реакций (ЭИЦР) по сравнению с электрокаталитическими (электрокатализ, медаторный или редокс катализ) является аномально высокий выход по току целевых продуктов, часто многократно превышающий 100%. Этот факт связан с тем обстоятельством, что образующийся в первом случае при переносе электрона инициатор самовоспроизводится на стадии развития цепи. Рассмотрены описанные в литературе примеры синтеза различных соединений в условиях протекания ЭИЦР и проблемы терминологии.

In the recent years, increased interest is observed in electrochemical transformations of organic compounds initiated by products of electrode reactions. A distinctive feature of electroinitiated chain reactions (EICR) compared to electrocatalytic ones (electrocatalysis, mediator or redox catalysis) is an anomalously high current efficiency of target products, which often multiply exceeds 100%. This fact is due to the fact that, unlike electrocatalysis, the initiator formed upon electron transfer is self-reproduced in the chain propagation step. Examples for synthesis of various compounds under the EICR conditions and problems of the terminology are described.

В первом издании, относящимся к серии монографий «Organic Electrochemistry» [1] его научный редактор и основатель нового научного направления на стыке органической химии и электрохимии – электрохимии органических соединений М. Байзер дал широкую трактовку непрямым (indirect) электродным процессам, введя термин «электрокатализ». При этом он отмечал, что этот термин настолько неоднозначен, что его использование вызывает определенные затруднения, т.к. это определение охватывает различные по природе процессы. Под ним подразумевались снижение перенапряжения электрохимической стадии, регенерация активной формы катализатора на электроде и электрохимическая полимеризация, относящаяся к цепным реакциям. Отмеченные М. Байзером неопределенности термина «электрокатализ» остаются неизменными вплоть до настоящего времени [2]. И это, несмотря на то, что уже к началу 80-х годов прошлого века сложилось четкое представление о химическом смысле терминов, классифицирующих различные

типы электрокаталитических превращений органических соединений. Так, под «электрокатализом» понимаются [3] превращения, протекающие на каталитически активной поверхности электрода с участием адсорбированных органических соединений и интермедиатов, которые могут описываться общей схемой 1, где А – субстрат, Э – электрод, Х – продукт, Y – компонент реакционной смеси:



Типичный пример электрокатализа применительно к проблемам электросинтеза – электрокаталитическое гидрирование [4].

В свою очередь катализ в присутствии переносчиков электронов («медиаторный или редокс катализ») [5]. Описывается схемой 2, аналогичной общей схеме гомогенного химического катализа [6] с регенерацией катализатора:



В простейшем случае медиаторами могут служить сольватированные электроны, которые инжектируются в раствор путем туннелирования из металлических электродов через тонкий слой диэлектрика [7] либо из атомарно острых участков углеродных нанотрубок [8].

Следует подчеркнуть, что в ряде случаев (см. например [9]) при реализации таких превращений используют медиаторы, закрепленные на поверхности электрода, что усложняет интерпретацию экспериментальных данных, но не меняет сущность процесса (аналогично ситуации с иммобилизованным гомогенным химическим катализом [10])

В последние годы наблюдается повышенный интерес к проведению электросинтеза органических соединений различных классов, протекающему с потреблением небольшого по сравнению с теоретически необходимым количеством электричества при высокой конверсии исходных соединений и практически количественным выходом по веществу целевых продуктов. Этот

Список литературы: 1. Organic Electrochemistry, Ed. M. Baizer, , Inc., N.Y., 1973 - Ch.30. 2. Organic Electrochemistry, Eds. H. Lund, O. Hammerich, 4th ed, Marcel Dekker, N.Y., 2001. – Chs. 29, 32. 3. Сб. Проблемы электрокатализа, Под. ред. В.С. Багоцкого, М., Наука, 1980. 4. Кирилос И.В., «Электрокаталитическое гидрирование органических соединений», Алма-Ата.: Наука, КазССР, 1990. – 126 с. 5. Organic Electrochemistry, Eds. M. Baizer, H. Lund, 2nd ed., Marcel Dekker, N.Y. and Basel, 1983. – Chs. 25 and 26. 6. Кайм В. Известия РАН, сер. хим., 2002, – С. 854. 7. Suomi J., Ylinen T., Håkansson M., et al., J. Electroanal. Chem., 2006. – V. 49. – С. 586. 8. Krivenko A.G., Komarova N.S., Piven' N.P., Electrochem. Commun., 2007, – V. 9. – С. 2364. 9. Томилов А.П., Шайдулина Г.Ф., Итоги науки и техники. Серия Электрохимия. Сб. Проблемы электрохимии органических соединений, М. ВИНТИ, 1993. – Т. 39. – С. 4. 10. Помогайло А.Д., Катализ иммобилизованными комплексами, М. Наука, 1991. – 448 с. 11. Шаповал Г.С., Лунатова Т.Э., Электрохимическое иницирование полимеризации. – Киев: Наукова думка, 1977. – 234 с. 12. Orlic- Delaunay J., Le M., Simonet J., New. J. Chem., 1993. – V.17. – P. 393. 13. Macias-Ruvalcaba N.A., Telo J.P., Evans D.H. // J. Electroanal. Chem., 2007, – V. 294. – С. 600. 14. Delaunay J., Orlic-Le M., Simonet J. // Tetrahedron Lett., 1995. – V. 36, – P. 2083. 15. Elinson M.N., Feducovich S.K., Lizunova T.L., Nikhishin G.I. // Tetrahedron, 2004, – V. 56. – P. 3063. 16. Elinson M.N., Dorofeev A.S., Feducovich S.K. et al. // Electrochem. Commun., 2006, – V. 8, – P. 1567.

Поступила в редколлегию 07.04.08

УДК 620.197.3

М.І. ДОНЧЕНКО, докт. техн. наук,
С.В. ФРОЛЕНКОВА, аспірант,
В.І. СУПРУНЧУК, канд. хімічн. наук, НТУУ «КПІ»

ЗАХИСТ СТАЛІ ВІД КОРОЗІЇ В ОХОЛОДЖУЮЧОМУ РОЗЧИНІ НА ОСНОВІ АЦЕТАТУ КАЛІЮ

Досліджено процес корозії сталі марки Ст3 у розчині 40 % CH_3COO , що є основою охолоджувальної рідини, замерзає при низькій температурі. Показано, що суміші катіонів цинку з гідрофосфатами або органічною добавкою БТА гальмують анодні й катодну приватні реакції корозії сталі. Корозія сталі відбувається в активному стані. Оксоаніони Br_3^- і IO_3^- і їхньої суміші з молібдатом переводять сталь у пасивний стан і забезпечують ступінь захисту від корозії $Z = 95 - 97 \%$.

The process of steel corrosion in 40 % solution of CH_3COOK , which is the base of cooling liquid, has been studied. It has been shown, that the mixes of zinc cations with hidrophosphates or organic additive (BTA), brake private anodic and cathodic reactions. Corrosion passes in active condition. Oxyanions BrO_3^- and IO_3^- and their mixes with molybdate lead to the passive state and provide the protection degree of steel from corrosion $Z = 95 - 97 \%$.